

# ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

Главный редактор П. Г. РОМАНКОВ

Зам. главного редактора М. М. КОТОН

Ответственный секретарь Л. К. СИМОНОВА

ТОМ LII



ЛЕНИНГРАД  
«НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1979

лены из окиси бериллия, электроды — из никеля, защищенного окисной пленкой [6]. Постоянная ячейка определялась по расплавленному  $\text{KNO}_3$  до и после опыта и составляла  $57.2 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$ . Регистрация температур начала кристаллизации осуществлялась при снятии кривых нагревания с помощью потенциометра КСП-4.

Полученные экспериментальные данные об удельной электропроводности  $\times$  обрабатывались методом наименьших квадратов с помощью ЭВМ «Электроника-70» по уравнению

$$\chi = a + bt + ct^2 \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}).$$

Значения коэффициентов этого уравнения приведены в таблице. В качестве показателя точности использовались стандартное отклонение и процент точности [5]. Значения стандартного отклонения выражены в тех же единицах, что и удельная электропроводность.

Концентрационная зависимость удельной электропроводности для изученных расплавов при температуре  $350^\circ$  изображена на рисунке. Там же для сравнения приведены литературные данные [7]. Величина удельной электропроводности уменьшается с ростом содержания иодида натрия.

Система  $\text{NaOH}-\text{NaI}$  относится к числу эвтектических. Полученные памятемпературы начала кристаллизации удовлетворительно согласуются с данными, приводимыми в справочнике Воскресенской [8].

## Л и т е р а т у р а

- [1] С. Касивара. Яп. пат. 25206 (1972). — [2] А. И. Демидов, А. Г. Морачевский. Авт. свид. № 485515 (1975). — [3] А. И. Демидов, А. Г. Морачевский, Е. В. Байрачный, С. Б. Ежов, М. Б. Шапот. Авт. свид. № 555468 (1977). — [4] С. Иоседзawa. Яп. пат. 6106 (1962). — [5] Справочник по расплавленным солям. Изд. «Химия», Л., т. 1 (1971). — [6] Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубинский, О. А. Омельченко, В. Г. Будник. ЖПХ, XL, 741 (1968). — [7] S. Okada, S. Yoshizawa, N. Watanabe, J. Chem. Soc. Japan, Chem. Sect., 60, 6 (1957). — [8] Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Под ред. Н. К. Воскресенской. Изд. АН СССР, М.—Л., т. I (1961).

Поступило в Редакцию  
7 июня 1978 г.

№ 5, 1979 г.

УДК 546.47: 621.357.1

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЧЕРНОГО НИКЕЛЯ

Е. В. Кузнецова, В. В. Кузнецов, Л. В. Заякина

Пермский государственный университет им. А. М. Горького

В оптической промышленности, а также для декоративных целей нередко получают осадки черного никеля [1-4]. Электроосаждение проводят из кислого никелевого электролита, содержащего соли цинка. В процессе электролиза на катоде совместно с металлическим никелем осаждаются сульфиды никеля и цинка, а также гидрат окиси цинка [1].

В настоящей работе осадки черного никеля получены из щелочного электролита, не содержащего солей цинка [5, 6]. Состав электролита (г/л): сернокислый никель — 100, хлористый аммоний — 50, лимоннокислый натрий — 100, гидроокись амmonия до  $\text{pH}=8-9$ .

Осаждение проводилось на образцы из стали 08КП и никелевой фольги при следующих плотностях тока ( $\text{A}/\text{дм}^2$ ): 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 3.0. Соотношение поверхности катода и анода 1 : 1, 1 : 2. Температура во всех опытах поддерживалась  $60 \pm 2^\circ$ . Получались компактные осадки никеля, причем при плотностях катодного тока до  $0.6 \text{ A}/\text{дм}^2$  — черные матовые, при более высоких плотностях тока (до  $1 \text{ A}/\text{дм}^2$ ) — черные со светлыми полосами, а при плотностях тока от 1 до  $3 \text{ A}/\text{дм}^2$  — полублестящие и блестящие. Толщина осадков составляла 6—10 мкм. Скорость осаждения (черного никеля) при  $1 \text{ A}/\text{дм}^2$  составляла 12—15 мкм в 1 ч.

Морфология поверхности таких осадков ранее не исследовалась. Нами изучена морфология поверхности осадков методом угольных реиплик на электронном микроскопе ЭМ-7. Поверхность черного никеля образована крупными кристаллическими агрегатами, очень развита и шероховата. Луч света, падающий на шероховатую поверхность, должен в большинстве случаев отразиться несколько раз, прежде чем он выйдет обратно. Так как поверхность осадка очень развита, отражается лишь небольшая часть падающего светового потока, поэтому в результате ослабления лучей при повторных отражениях шероховатая поверхность кажется темной. Поверхность блестящего

никеля представляет собой совокупность мелких и близких по размерам агрегатов кристаллов. При плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> образуются осадки, вероятно, не явно кристаллического типа.

## Л и т е р а т у р а

- [1] Я. В. Вайнер, М. А. Дасоян. Технология электрохимических покрытий. Машгиз, М. (1962). — [2] Н. Т. Кудрявцев, В. В. Федуркин. Блестящее никелирование. Ростгизмспром, М. (1951). — [3] А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева. Методы исследования процессов электроосаждения металлов. Изд. АН СССР, М. (1955). — [4] Л. И. Каданер. Справочник по гальванистике. Изд. «Техника», Киев (1976). — [5] L. E. Vager, M. Holt, Trans. Elektrochem. Soc., 90, 43 (1946). — [6] Е. М. Соловьев, Б. П. Юрьев, ЖПХ, XLIX, 2521 (1976).

Поступило в Редакцию  
22 февраля 1978 г.

№ 5, 1979 г.

УДК 541.13 : 669.65+

## ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ УДАЛЕНИИ МЕДИ ИЗ МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ

*T. C. Шалаева, M. Z. Угорец, E. A. Букетов*

Применяемый ныне на заводах аэрационный способ удаления меди из медеэлектролитных шламов в сернокислом растворе является одним из узких мест при переработке этого ценного материала. Уменьшение содержания меди в шламе даже до 3%, от исходных 15—25% требует продолжительности 10—12 ч; присутствие меди, как известно, приводит к увеличению потерь золота и серебра в дальнейшем при плавке шлама. Принципиальная возможность ускорения процесса обезмеживания шламов путем анодного окисления показана Лобановым [1]. Однако и при электрохимической обработке глубина удаления меди должна, по-видимому, зависеть от содержания сульфида меди (I), поскольку из всех представленных в шламе медьсодержащих соединений, он обладает наименьшей скоростью гидрохимического [2] или анодного окисления [3] и разлагается при давлении кислорода менее 1 атм. в пределе лишь до ковеллина [4].

Данное исследование посвящено изучению закономерностей электрохимического удаления меди из шламов и выяснению роли сульфида меди (I) в этом процессе. Здесь же ставилась задача избежать выделения арсина, которое наблюдалось ранее [1]: с этой целью опыты проводились в электролизере с диафрагмой.

## Э К С П Е Р И М Е Н Т А Л Й Ч А С Т Ъ

Электрохимическое удаление меди из шлама с содержанием меди 18.6% изучали в диафрагменном электролизере барабанного типа с катионитовой мембранный МК-40. Параллельно донному свинцовому аноду завешивался медный катод. Исследование проводили по методу математического планирования экспериментов [5] по шести faktorной матрице на пяти уровнях. За независимые факторы приняли температуру (25—65°), продолжительность электролиза (2—6 ч), плотность тока (200—1000 А/м<sup>2</sup>) и исходную концентрацию серной кислоты (25—125 г/л). Пятый и шестой факторы оставались вакантными.

Показатели удаления меди оценивали по переходу меди в раствор, содержанию ее в кеке и выходу кека. Найденные после аппроксимации частные функции представлены на рис. 1, из которого следует, что с увеличением всех переменных степень извлечения меди в раствор растет, но наибольшее влияние оказывает повышение плотности тока. Соответственно увеличению перехода меди в раствор уменьшается ее содержание в кеке.

Как показали анализы растворов на содержание мышьяка, оно в анолите превышает 0.2 г/л, а в католите составляет менее 0.01 г/л. Качественная реакция на мышьяк по Гутцайту при анализе катодного газа отрицательна. Таким образом, применение мембраны исключает образование на катоде арсина, что облегчает реализацию процесса в заводской технологии.

При анодном удалении меди из шламов переход теллура в раствор составил менее 0.13 г/л, селен в анолите не обнаружен. Содержание золота и серебра в растворе меньше, чем при аэрационном способе, и не превышает 0.1 и 0.2 г/л соответственно.

По результатам 25 опытов были определены оптимальные условия анодного удаления меди (температура 65°, плотность тока 1000 А/м<sup>2</sup>, концентрация серной кислоты 100 г/л), при которых за 4 ч электролиза достигается практически полное извлечение меди в раствор — 99.2% (содержание ее в кеке 0.27%). Для сравнения отметим, что

при аэрационном удалении меди из тех же шламов при тех же условиях кислородом воздуха (скорость перемешивания раствора 1000 об/мин, расход газа 60 и 120 л/ч) извлечение меди за 6 ч достигает лишь 51—65%.

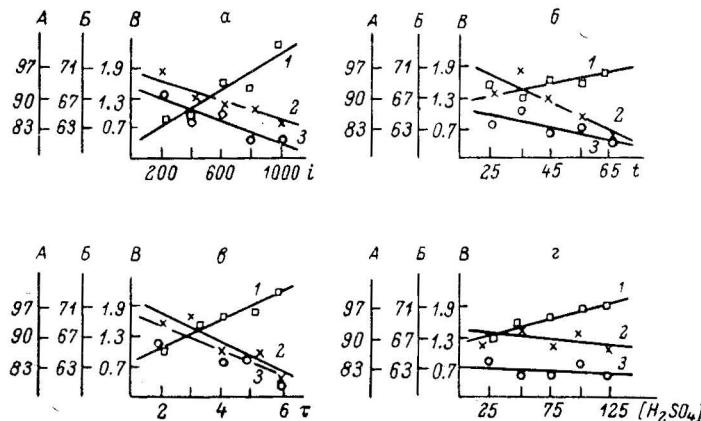


Рис. 1. Частные зависимости извлечения меди из шлама в раствор (1), выхода сухого остатка — кека (2) и абсолютного содержания меди в кеке (3) от плотности тока (а), температуры электролита (б), продолжительности электролиза (в), концентрации серной кислоты (г).

А — извлечение меди (%), Б — выход сухого остатка (%), В — абсолютное содержание меди (%),  $i$  — плотность тока ( $A/m^2$ ),  $t$  — температура ( $^{\circ}C$ ),  $\tau$  — время (ч),  $[H_2SO_4]$  — концентрация (г/л).

Предполагая присутствие в шламах сульфида меди (I), образовавшегося при плавке анодов, был подвергнут окислению в растворе  $H_2SO_4$  техническим кислородом сульфид меди (I), полученный термическим методом. При концентрации кислоты 80 г/л, температуре 65°, скорости подачи газа 2 л/мин степень его окисления составила лишь 0.18.\*

Приведем также полученные нами данные по анодному поведению суспензии сульфида меди (I). Поляризационные кривые на свинцовом донном аноде сняты в потенциодинамическом режиме с применением потенциостата П-5827 М в ячейке, конструкция которой и методика исследований приведены ранее [6]. Так как свинец, активно растворяясь в первый момент (рис. 2, кривая 1), после поляризации покрывается пленкой двуокиси, дающей уже воспроизведимые кривые с характерной площадкой (рис. 2, кривая 2), поведение сульфида меди (I) изучалось по существу на  $PbO_2$ -аноде. Как следует из рис. 2 (кривая 3), дисперсный сульфид меди на  $PbO_2$ -аноде окисляется и при потенциалах менее положительных, чем потенциал выделения кислорода (так же, как и на Pt-электроде [4]). На вольтамперной кривой это отражается волной с максимумом, высота которого есть функция количества сульфида.

Опыты по электрохимическому выплавливанию меди из дисперсного сульфида меди (I) в диафрагменном электролизере показали, что при оптимальных параметрах (температуре 65°, плотности тока 1200  $A/m^2$ , продолжительности электролиза 4 ч и концентрации серной кислоты 50 г/л) извлечение меди в раствор составило 49.8%. Согласно рентгенофазовому анализу, в кеке остается ковеллин, что согласуется с литературными данными [4], полученными при поляризации дисперсного халькозина на платиновом электроде.

Таким образом, при электрохимическом удалении меди из шлама несомненно существенно ускоряется окисление содержащихся в нем соединений меди, а основным электродным процессом при растворении сульфида меди (I) является реакция



\* Опыты аэрационного обезмеживания шлама и окисления сульфида меди (I) выполнены З. Б. Сагиндыковой.

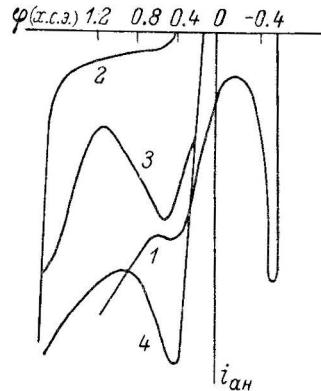


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые.

$\varphi$  — потенциал (В),  $i_{aa}$  — плотность анодного тока ( $A/m^2$ ). Кривая 1 снята на защищенном свинцовом электроде в 1 м. растворе серной кислоты; 2 — повторная кривая, 3 — кривая сульфида меди (I) на свинцовом аноде в 1 м. растворе серной кислоты (навеска 1 мг), 4 — то же, что и кривая 3, но сульфида 3 мг.

К аналогичному выводу приводит электрохимическая обработка в оптимальных условиях смеси, составленной из глубоко удаленной меди из шлама и сульфида меди (I): остаточное содержание меди в кеке соответствовало половине введенного ее количества. Из полученных экспериментальных данных следует, что глубина обезмеживания определяется количеством сульфида меди (I) в исходных шламах; при низком его содержании, как например, в исследованной нами партии шлама, достигается высокая степень удаления меди.

Таким образом, полноту удаления меди, по-видимому, можно предсказать в каждом случае, если известно содержание серы в исходных анодах или определена доля сульфида меди (I) в исследуемом продукте, что, к сожалению, пока затрудняется отсутствием надежной методики количественного определения этого соединения в шламах.

### Л и т е р а т у р а

- [1] Е. Н. Лобанов. Авт. свид. № 189586 (1962); Бюл. изобр., 24 (1966). — [2] М. З. Угорец, З. Б. Сагиндыкова, Е. А. Букетов, К. М. Ахметов, Цвет. мет., 6, 8 (1977). — [3] Т. С. Шалаева, Е. А. Букетов, Г. В. Макаров. Сб. «Химия и технология серы, селена, теллура». Изд. «Наука» КазССР, Алма-Ата, вып. XXVIII (1978). — [4] Д. И. Маскиппоп, Hydrometallurgy, 1, 241 (1976). — [5] В. П. Малышев. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. Изд. «Наука» КазССР, Алма-Ата (1977). — [6] А. И. Костиков, М. З. Угорец, А. Башпов. Сб. «Химия и технология серы, селена, теллура». Изд. «Наука» КазССР, Алма-Ата, вып. XXVIII (1978).

Поступило в Редакцию  
17 февраля 1978 г.

---